

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

-2- 1ST NON NL-

A61K7/46

(11) N° de publication :

2 356 431

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 77 20410

(54)

Système de changement de couleur utilisable pour des compositions volatiles.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). A 61 L 9/00.

(22)

Date de dépôt 1er juillet 1977, à 16 h 11 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 2 juillet 1976,
n. 27.683/1976 au nom de Unilever Limited.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 4 du 27-1-1978.

(71)

Déposant : Société dite : UNILEVER N.V., résidant aux Pays-Bas.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : A. Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

La présente invention concerne des systèmes de changement de couleur, plus spécifiquement des systèmes de changement de couleurs pour parfums.

5 Les compositions contenant des systèmes impliquant l'utilisation d'indicateurs de pH, qui sont des colorants sensibles au pH, en même temps que des acides ou des alcalis minéraux, compositions qui par dilution changent de couleur par suite d'un changement de pH, ont été proposées, mais en
10 général ces systèmes ont été limités à l'utilisation dans des domaines dans lesquels la composition peut être diluée avec de l'eau pour entraîner le mécanisme de changement de couleur.

La demanderesse a maintenant découvert que les systèmes de changement de couleur peuvent être étendus aux compositions volatiles telles que les sources de parfums et les rafraîchisseurs d'air.
15

Jusqu'ici quand un dispositif de rafraîchissement de l'air était épuisé, il n'y avait aucune indication visible signalant qu'il n'était plus efficace longtemps, et en utilisant le système fourni par la présente invention, ce problème particulier peut être facilement résolu.
20

Par conséquent, la présente invention fournit un système de changement de couleur pour parfums comprenant un composant réactif dans le système, composant qui varie au contact de l'atmosphère, un indicateur adapté au changement de couleur en réponse à la variation du composant réactif et un parfum
25 choisi pour passer dans l'atmosphère à une vitesse déterminée. Le composant réactif et le parfum étant choisis pour amener l'indicateur à changer de couleur quand le parfum est effectivement épuisé.

30 Dans une forme de réalisation de la présente invention, l'indicateur est un indicateur de pH classique, et le composant réactif est un acide ou une base, volatile, appropriée. Dans cette réalisation de la présente invention, la volatilité de l'acide ou de la base est choisie pour être identique à la
35 volatilité de la composition du parfum, de sorte que lorsque l'acide ou la base s'est volatilisé, l'indicateur de pH a changé de couleur, informant ainsi l'utilisateur que la durée efficace du parfum a ou est près de cesser.

Des indicateurs appropriés fournis par le système utilisé dans la présente invention sont décrits dans l'ouvrage Kirk-Othmer, seconde édition, Volume 11, pages 548 à 560 . On verra ici que ces indicateurs peuvent être utilisés pour des réactions acide-base, des réactions d'oxydo-réduction et comme composés colorés qui peuvent être amenés à changer de couleur. D'une façon plus claire, la présente invention peut être appliquée avec des réactifs appropriés à un quelconque de ces systèmes. Des indicateurs particulièrement appropriés utilisables dans les systèmes selon la présente invention comprennent le vert de bromocrésol, le pourpre de bromocrésol et le bleu de bromothymol.

En plus de l'indicateur de changement de couleur, le système peut aussi comprendre des composés colorés qui peuvent donner une couleur agréable au système et modifier le changement de couleur réel. Par exemple si le changement de couleur (qu'on désignera par la suite par "virage") va du bleu à l'incolore, si un composé jaune est mélangé dans le système, le virage deviendra vert à jaune et, dans certaines applications, il aura un effet plus agréable.

Des composés volatils appropriés à utiliser dans la présente invention sous des formes diverses comprennent le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, 2-diméthyl-amino-2-méthyl-1-propanol, monoéthylamine, diéthylamine, morpholine, di-n-butylamine, di-isopropylamine et l'ammoniaque.

Des acides appropriés utilisables dans la présente invention comprennent les acides chlorhydrique, acétique, malonique, lactique, succinique et benzoïque.

Bien entendu, aussi bien l'acide que la base affecteront l'odeur du système et, par conséquent, il faut les choisir avec soin .

Dans une forme préférée de la présente invention , le composé réactif comprend un produit alcalin, tel que l'hydroxyde de sodium, qui réagit chimiquement avec le gaz carbonique, lequel est absorbé à partir de l'air. Dans cette forme de la présente invention, il n'y a aucun problème d'odeur provenant du composant réactif.

Le système peut être composé essentiellement par les constituants essentiels, ou, pour certaines applications

un système meilleur marché peut être fourni renfermant une quantité importante d'eau.

Dans le système aqueux, le parfum et l'indicateur sont dissous convenablement en incorporant un solvant approprié
5 choisi pour augmenter la solubilité dans l'eau du parfum et, si nécessaire, de l'indicateur.

En outre, un système aqueux peut comprendre un tensio-actif ou un émulsifiant approprié en vue de disperser ou de dissoudre les composants insolubles dans l'eau du système dans
10 la phase aqueuse. Les tensio-actifs comprennent : des sels d'allyl- ou d'arylsulfosuccinates, des alkylphénoléthoxylates, alcooléthoxylates, amineéthoxylates, esters d'acides gras éthoxylés, esters éthoxylés d'acides gras et de polyols. D'autres tensio-actifs appropriés seront facilement trouvés en se
15 reportant au manuel classique tel que celui de Schwartz, Perry et Berch.

Les systèmes de changement de couleur pour parfums fournis par la présente invention peuvent être absorbés dans des supports absorbants, tels que papier, cellulose ou céramique
20 non vitrifiée et, sous cette forme, sont valables en tant que rafraichisseurs d'air à changement de couleur.

Les substrats absorbants utilisés affectent fortement la vitesse du virage et l'épuisement qui s'y rattache du parfum émanant du système. De même, l'environnement dans lequel le
25 système de virage est utilisé modifie la vitesse d'épuisement du parfum émanant du système et le virage qui en découle. Par exemple, dans une pièce à courant d'air, dans laquelle l'air est changé rapidement, le système s'épuisera beaucoup plus rapidement que dans une petite pièce avec des portes et des fenêtres fermées. En outre, les solvants ou les solubilisants utilisés et
30 l'humidité auront un effet significatif sur la vitesse du virage des systèmes aqueux.

Dans une forme préférée des systèmes à changement de couleur fournis par la présente invention, au moins 50 % en
35 poids du système est composé par de l'eau et comprend une quantité d'un agent émulsifiant suffisante pour émulsifier le parfum dans la phase aqueuse du système.

La présente invention est illustrée par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après dans lesquels toutes les

parties sont exprimées en poids. Les mots "Carbitol", "Triton" et "Cropol" sont des marques commerciales. Le "Triton X100" est un octylphénol-éthoxylate.

Exemple 1

- 5 Un système avec dégagement équilibré de changement de couleur de parfum ayant un virage du bleu au jaune est préparé à partir de :

<u>Composants</u>	<u>% poids./poids</u>
eau désionisée	pour compléter à 100,00

- | | |
|---|-------|
| 10 Parfum (type pin fruité dont les détails sont donnés ci-dessous) | 10,00 |
| Alcool | 20,00 |
| Carbitol | 20,00 |
| Formaldéhyde (solution aqueuse à 40%) | 0,20 |

- | <u>Composants</u> | <u>% poids/poids</u> |
|-------------------------------|----------------------|
| 15 Triton X100 (tensio-actif) | 10,00 |
| Bromothymol | 0,10 |
| Morpholine (amine) | 1,00 |

- 20 Les alcools sont utilisés pour dissoudre le parfum dans le composant aqueux et modifier sa vitesse d'évaporation, et la morpholine est le composant réactif qui se volatilise dans l'atmosphère en faisant varier le pH du système.

<u>Composants du parfum type pin fruité</u>	<u>% poids/poids</u>
---	----------------------

- | | |
|--------------------------------|-------|
| 25 Acétate de benzyle | 8,00 |
| Acétate de bornyle | 69,00 |
| Citronellol normal | 4,00 |
| Diméthylbenzylcarbinol-acétate | 0,50 |
| Linalol | 4,00 |
| Méthylionone | 6,00 |
| 30 Phényléthylacétate | 3,50 |
| Terpinéol | 4,00 |
| Undécalactone à 10 % | 1,00 |

- 35 En utilisant cette quantité de morpholine, la couleur demande quatre jours, à une température moyenne d'environ 27°C, pour virer complètement et le parfum a perdu son efficacité pendant la même période quand il est déposé sur un disque de céramique poreuse.

Exemple 2

Un système de changement de couleur équilibré avec dégagement de parfum ayant un virage du bleu au rouge au jaune est préparé à partir des produits suivants :

5	<u>Composants</u>	<u>% poids/poids</u>
	Eau désionisée	pour faire 100,00
	Parfum (type rose - dont les détails sont donnés ci-dessus)	10,00
	Alcool	20,00
10	Carbitol	20,00
	Formaldéhyde (solution aqueuse à 40 %)	0,20
	Triton X100 (tensio-actif)	10,00
	Ethyl orange	0,05
	Acide chlorhydrique concentré	2,50
15	<u>Composants du parfum de rose</u>	<u>% poids/poids</u>
	Citronellol	10,00
	Hydroxycitronellal	10,00
	Alcool phényléthylique	23,00
	Tétrahydrogéraniol	7,00
20	Méthylionone	8,00
	Acétate phényléthylique	7,00
	Cyclamen aldéhyde	5,00
	Aldéhyde amylcinnamique	7,00
	Linalol	10,00
25	Eugénol	1,00
	Formiate de citronellyle	5,00
	Aldéhyde anisique	3,00
	Oxyde de rose à 10 %	2,00
	Phénylacétique-aldéhydediméthylacétal	2,00

30 Dans cet exemple l'acide chlorhydrique est le composant réactif et quand il s'est évaporé du système, le pH s'élève et le virage apparaît.

35 Avec ces quantités d'acide chlorhydrique, la couleur demande 6 à 7 jours à environ 27°C pour virer complètement et le parfum est épuisé pendant la même période sur un disque tel que celui utilisé dans l'exemple 1.

On pourra remarquer qu'en faisant varier la concentration de l'acide ou de la base, le temps nécessaire pour que le virage apparaisse peut varier et, si de tels changements

sont effectués, la formulation ou la concentration du parfum devra être modifiée si on veut que se produise un épuisement équilibre.

Exemple 3

5 Un système de virage du vert au jaune avec rafraîchissement d'air est préparé à partir des composants ci-dessous. Dans cet exemple l'hydroxyde de sodium est le composant réactif et il varie au contact du CO_2 de l'atmosphère en produisant une chute du pH dans le système.

10	<u>Composants</u>	<u>% poids/poids</u>
	Parfum (du type essence verte d'aiguilles de pin dont les détails sont donnés ci-dessous)	75,00
	Carbitol pour avoir	100,00
15	Bleu de bromothymol	0,025
	Colorant soluble dans l'huile (jaune FD&C n° 11, 1971 Colour Index 47000)	0,10
	Hydroxyde de sodium (solution à 20 %)	0,10
	<u>Composants du parfum type essence verte d'aiguilles de pin</u>	<u>% poids/poids</u>
20	Aldéhyde C_9 10 %	0,50
	Aldéhyde C_{10} 10 %	1,00
	Aldéhyde méthylnonylique 10 %	3,00
	Aldéhyde anisique	5,00
25	Bergamote synthétique	8,00
	Acétate de bornyle	50,00
	Citronellol	2,00
	Coumarine	5,00
	Acétate de géranyle	3,00
30	Essence de lavandine	2,00
	Lixétone	2,50
	Essence de graines de musc	2,00
	Acétate de para-tertio-butylcyclohexyle	3,00
	Terpinolène	5,00
35	Versalide	2,00
	Galbanum	0,50
	Essence d'orange douce	0,80
	Romarin	2,00
	Acétate de linalyle	1,70
40	Résine Elémi	1,00

Ce système rafraîchisseur d'air appliqué sur un carton de cellulose comprimé de 2 mm d'épaisseur a une durée effective d'environ 5 semaines pour une température moyenne de 22°C.

5

Exemple 4

On prépare un système de virage du vert au jaune avec rafraîchisseur d'air à base d'essence de pin à partir des composants ci-après

<u>Composants</u>		<u>% poids/poids</u>
10	Eau désionisée	pour avoir 100,00
	Carbitol	10,00
	Triton X100 (tensio-actif)	10,00
	Parfum (comme dans l'exemple 3)	10,00
	Hydroxyde de sodium	0,20
15	Bleu de bromothymol	0,10
	Colorant soluble dans l'eau	
	(jaune FD&C N° 5)	
	(1971 Colour Index 19140)	0,05
	Formaldéhyde	0,02

20

Ce système rafraîchisseur d'air est déposé sur un carton de cellulose comprimé de 2 mm d'épaisseur. Le virage se produit et le parfum est épuisé effectivement après deux semaines d'exposition dans un salon.

Exemple 5

25

Un système de virage du rouge au jaune avec rafraîchisseur d'air est préparé à partir des composants suivants :

<u>Composants</u>		<u>% poids/poids</u>
	Parfum (comme dans l'exemple 2)	74,00
	Eau	1,00
30	Dipropylèneglycol	pour faire 100,00
	Ethylorange	0,075
	Acide chlorhydrique (concentré)	1,00

35

Ce système donne un virage et un épuisement du parfum en 3 à 4 semaines quand il est appliqué sur un carton de cellulose comprimé d'environ 2 mm d'épaisseur.

Exemple 6

40

Cet exemple illustre un système d'émulsion qui est entièrement satisfaisant si un système limpide n'est pas exigé. Cet exemple montre aussi l'utilisation d'un colorant coloré pour modifier le virage qui est donné par l'indicateur.

Les composants du système sont les suivants :

<u>Composants</u>		<u>% poids/poids</u>
	Bleu de bromothymol	0,05
	Cropol 60 (dioctylsulfosuccinate de sodium)	1,00
	Parfum (comme dans l'exemple 3)	10,00
5	Formaldéhyde	0,20
	Eau désionisée pour avoir	100,00
7	Hydroxyde de sodium (solution à 20 %)	0,20
	Colorant soluble dans l'eau	
	(jaune FD&C n° 5	
10	1971 Colour Index 19140)	0,05

15 Ce système d'émulsion exige d'être agité avant l'utilisation pour homogénéiser la composition et quand il est appliqué sur un support en cellulose comprimé de 2 mm d'épaisseur, un virage du vert au jaune et un épuisement du parfum apparaissant au bout d'environ 4 semaines dans des conditions classiques domestiques.

RE V E N D I C A T I O N S

- 5 1. Système de changement de couleur pour parfum comprenant un composant réactif dans le système, composant qui change au contact de l'atmosphère, un indicateur adapté au changement de couleur en réponse au changement du composant réactif et un parfum choisi pour passer dans l'atmosphère à une vitesse déterminée, caractérisé par le fait que le composant réactif et le parfum sont choisis pour amener l'indicateur à changer de couleur quand le parfum est effectivement épuisé.
- 10 2. Système selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le composant réactif est un acide volatil.
3. Système selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'acide volatil est l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique.
- 15 4. Système selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le composant réactif est une base volatile.
5. Système selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la base volatile est une amine.
- 20 6. Système selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le composant réactif comprend un produit alcalin qui réagit chimiquement avec le gaz carbonique.
- 25 7. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'il est limpide et aqueux et qu'il comprend un tensio-actif et un solvant choisi pour augmenter la solubilité du parfum dans l'eau.
8. Système selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le solvant est un mono-alcool ou un polyol.
- 30 9. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'il comprend au moins 50 % en poids du système d'eau et une quantité d'un agent émulsifiant suffisante pour émulsifier le parfum dans la phase aqueuse du système.
- 35 10. Un distributeur d'odeur constitué par une matière support poreuse imprégnée avec un système de changement de couleur pour parfum, tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 9.